

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/010887

International filing date: 14 June 2005 (14.06.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-177871
Filing date: 16 June 2004 (16.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 29 July 2005 (29.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 6月16日

出願番号 Application Number: 特願2004-177871

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

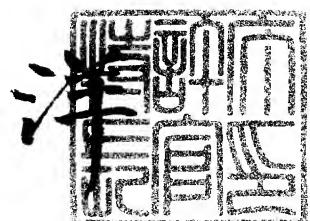
出願人 Applicant(s): 松下電器産業株式会社

J P 2004-177871

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2005年 7月13日

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2220050010
【提出日】 平成16年 6月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/14
【発明者】
　【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
　【氏名】 杉江 一宏
【発明者】
　【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
　【氏名】 下田 一彦
【発明者】
　【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
　【氏名】 岩崎 真一
【特許出願人】
　【識別番号】 000005821
　【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
　【識別番号】 100097445
　【弁理士】
　【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
　【識別番号】 100103355
　【弁理士】
　【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
　【識別番号】 100109667
　【弁理士】
　【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
　【予納台帳番号】 011305
　【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
　【物件名】 特許請求の範囲 1
　【物件名】 明細書 1
　【物件名】 図面 1
　【物件名】 要約書 1
　【包括委任状番号】 9809938

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

Sbを含まない正極格子からなる正極板と、Sbを含まない負極格子からなる負極板と、前記正極・負極板間に介挿されたセバレータとを備え、前記正極・負極板の極板面全面が電解液に浸漬されており、負極活物質中にビスフェノールとアミノベンゼンスルホン酸誘導体との縮合物0.01～2.0wt%とSb1～30ppmとを含むことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】

負極活物質中に含むSbを1～10ppmとすることを特徴とする請求項1記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

セバレータはガラス纖維、合成樹脂纖維等の耐酸性纖維で構成されたマットセバレータである請求項1または2いずれかに記載の鉛蓄電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】鉛蓄電池

【技術分野】

【0001】

本発明は鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

車両のエンジン始動用やバッカアップ電源用といった様々な用途に鉛蓄電池が用いられている。その中でも始動用の鉛蓄電池は、エンジン始動用セルモータへの電力供給とともに、車両に搭載された各種電気・電子機器へ電力を供給する。エンジン始動後、鉛蓄電池はオルタネータによって充電される。ここで、鉛蓄電池の充電と放電とがバランスし、鉛蓄電池のSOC（充電状態）が90～100%に維持されるよう、オルタネータの出力電圧および出力電流が設定されている。

【0003】

近年、環境保全の観点から、車両の燃費向上が検討されている。例えば、車両の一時的な停車中にエンジンを停止するアイドルストップ車や、車両の減速を車両の運動エネルギーを電気エネルギーに変換し、この電気エネルギーを蓄電することによって行う回生ブレーキシステムが実用化されている。

【0004】

前記したような、アイドルストップ車ではエンジン停止中、鉛蓄電池は充電されない一方で、搭載機器へは電力供給をし続ける必要があるため、必然的に放電深度は深くなる。また、回生ブレーキシステムを搭載した車両では、回生時の電気エネルギーを蓄電するために、鉛蓄電池のSOCを従来より低く、50～90%程度に制御する必要がある。

【0005】

従って、これらのシステムを搭載した車両において、鉛蓄電池はより深い放電深度、低いSOCで使用されることになり、このような車両に適用するために、鉛蓄電池は深い放電が行われた時の寿命特性が要求される。このような深放電寿命における鉛蓄電池の劣化要因は深放電による正極における活物質の劣化と活物質—格子界面の高抵抗層の形成によるインピーダンスの増加および負極活物質の充電受入性低下が主要因であった。

【0006】

鉛蓄電池の深放電による正極の劣化を抑制するために、例えば特許文献1には鉛一カルシウムースズ合金の正極格子表面にスズおよびアンチモンを含有する鉛合金層を形成することが示されている。正極格子表面に存在するスズおよびアンチモンは活物質および活物質—格子界面での高抵抗層の形成を抑制する効果がある。このような特許文献1のような構成は、従来のSOCが90%を超えるような充電状態で用いられる始動用鉛蓄電池において非常に有効であり、寿命特性を飛躍的に改善するものであった。

【0007】

また、特許文献2には、正極における活物質の劣化を抑制するために、ガラス繊維等の耐酸性のマットセパレータで正極板を加圧することが有効であることが示されている。

【特許文献1】特開平3-37962号公報

【特許文献2】特開平7-94205号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、前記したようなアイドルストップ車や回生ブレーキシステムを搭載したような車両、すなわち、放電深度がより深く、SOCがより低い状態で用いられる頻度が高い場合、特許文献1のような構成のみの電池では、その寿命特性は十分なものとは言えなかった。

【0009】

また、特許文献2に示されるように正極板と負極板間にマットセパレータを介在させた

場合、始動用鉛蓄電池で一般的に用いられている微孔性ポリエチレンシートを用いた場合に比較して、セパレータによる内部インピーダンスが増加する。この内部インピーダンスの増加により、負極の充電受入性が低下し、電池の寿命低下を引き起こすという問題があった。

【0010】

このようなマットセパレータを用いることによる負極の充電受入性は、特に、極板群にすべての電解液を含浸させることによって、極板群から遊離した遊離電解液を有さない、制御弁式鉛蓄電池においては、殆ど発生しないものである。遊離電解液を有さない、制御弁式鉛蓄電池では、電池内部のガス吸収反応により充電電流が増加するため、前記したような負極の充電受入性の低下はそれほど深刻なものではない。ところが、極板群がすべて電解液に浸漬した、開放式の液式鉛蓄電池では、ガス吸収反応が起こらないため、負極の充電受入性低下は、より著しいものであった。このように、制御弁式鉛蓄電池は開放式の液式鉛蓄電池と比較して、負極の充電受入性の面で有利ではあるが、電解液量が制限されているために、電池容量の面で劣るという欠点がある。また、同一容量を確保するためには、電池をより大型化する必要があり、電池の小型化といった車両設計者側からの要請に十分応えられるものではなかった。

【0011】

また、負極活物質に防縮剤として添加するリグニン化合物、また負極活物質の電気伝導性向上のために添加するカーボンは、負極の充電受入性を改善する効果を有するものの、これら添加剤は分解あるいは活物質から溶出する等により、その効果の持続性が乏しい。また、効果の持続性を考慮して多量に添加した場合、かえって寿命初期段階での充電受入性や初期放電容量が低下するといった、電池性能上の課題や、負極活物質ペーストの充填性が低下し、格子体への充填が困難になったり、充填量のはらつきが大きくなるといった、製造上の課題が発生していた。

【0012】

本発明は、前記したような、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を飛躍的に改善した、アイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適な鉛蓄電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記目的を達成するために本発明の鉛蓄電池は、Sbを含まない正極格子からなる正極板と、Sbを含まない負極格子からなる負極板と、前記正極・負極板間に介挿されたセパレータとを備え、前記正極・負極板の極板面全面が電解液に浸漬されており、負極活物質中にビスフェノールとアミノベンゼンスルホン酸誘導体との縮合物（ビスフェノールスルホン酸系縮合物と標記されることもある）を0.01wt%～2.0wt%と、Sb1～30ppmとを含むことを特徴とするものである。

【0014】

これにより、鉛蓄電池の深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を顕著に改善する効果を奏すことから、アイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適な鉛蓄電池を提供できる。

【0015】

好みしくは、負極活物質中に含むSbを1～10ppmとすることで、より良い深放電寿命特性を得ることができる。

【0016】

さらに、マットセパレータを用いることで、より良い深放電寿命特性を得ることができる。

【発明の効果】

【0017】

本発明の鉛蓄電池によれば、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を顕著に改善する効果を奏することから、工業上、

極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を実施するための最良の形態について、図面を参照しながら説明する。本発明の鉛蓄電池に用いる正極格子体は実質上Sbを含まない鉛合金により作成される。Sbを含まない鉛合金としては、強度および耐腐食性の面でPb-Ca-Sn合金を用いる。正極格子中のCaの量としては格子強度の観点から、0.03～0.10質量%、Snの量としては格子強度および耐腐食性の観点より、0.60～1.80質量%が適切である。なお、本発明において、正極格子中に、実質上Sbを含まないとは、0.002質量%以下を意味する。この程度の含有量のSbが正極格子に含まれたとしても、負極には移行せず、結果として負極における自己放電量や、電解液の減液といった電池のメンテナンスフリー性能に影響を与えることはない。

【0019】

また、格子の作成方法としては、従来から知られている铸造格子、連続铸造格子あるいは、上記鉛合金の圧延体にパンチング加工やエキスバンド加工を施した格子体を用いることができる。

【0020】

また、正極の過放電に対する耐久性を考慮し、正極格子表面の一部に2.0～7.0質量%程度のSnを含むPb-Sn合金層を形成することもできる。

【0021】

上記の正極格子体に正極活性物質ペーストを充填後、熟成乾燥することにより、未化成状態の正極板を得る。なお、正極活性物質ペーストとしては、従来から知られているように、鉛酸化物および金属鉛を成分とする鉛粉を水と希硫酸で練合して得ることができる。

【0022】

次に、負極格子体も、正極格子体と同様、実質上、Sbを含まない鉛合金により作成される。正極格子と同様、Pb-Ca-Sn合金を用いることができるが、負極格子では正極に比較して腐食の影響を受けないので、Snの添加は必ずしも必要ではない。但し、Snは前述のように、格子強度を向上したり、铸造格子作成時の溶融鉛の湯流れ性を向上するので、0.2質量%～0.6質量%程度添加してもよい。なお、負極格子体中のCa量は正極と同様、格子強度を確保することを主目的として0.03～0.10質量%添加する。なお、負極格子体におけるSbの存在は直接負極の自己放電と電解液の減液に影響を及ぼすので、0.001質量%以下とする。また、負極格子体の製造方法は、正極格子体と同様の方法により、得ることができる。

【0023】

上述により得た負極格子体に負極活性物質ペーストを充填し、熟成乾燥して未化成状態の負極板を作成する。本発明においては、化成後の負極活性物質中に1～30ppmのSbかつ、0.01～2.0wt%のビスフェノールとアミノベンゼンスルホン酸誘導体との縮合物を含む。ビスフェノールとアミノベンゼンスルホン酸誘導体との縮合物として日本製紙株式会社製ビスバーズ（商品名）を用いることができる。

【0024】

なお、負極活性物質中のビスフェノールとアミノベンゼンスルホン酸誘導体との縮合物の添加は、負極活性物質ペーストの練合時に行えば良い。例えは、鉛粉にビスフェノールとアミノベンゼンスルホン酸誘導体との縮合物の粉末を予め混合しておいたり、鉛粉を水と希硫酸とで練合する段階でビスフェノールとアミノベンゼンスルホン酸誘導体との縮合物を分散もしくは溶解した溶液をペースト中に添加することもできる。

【0025】

また、負極活性物質中のSbの添加方法として、ビスフェノールとアミノベンゼンスルホン酸誘導体との縮合物の添加と同様、負極活性物質ペーストの練合時に硫酸アンチモン、アンチモン酸塩といった、アンチモン酸化物やその塩といったアンチモン化合物として添加することができる。また、他の方法としては、化成充電工程の以前に希硫酸電解液中に上

述のアンチモン化合物を添加し、化成充電を行うことにより、負極活物質に Sb を電析させることも極めて有効な方法である。

【0026】

この負極板および上述の正極板とガラス纖維やポリプロピレン樹脂纖維等の耐酸性纖維で構成したマットセバレータもしくはポリエチレンセバレータとを組み合わせて極板群を構成する。この極板群を用いて鉛蓄電池を構成することにより、本発明の鉛蓄電池を得ることができる。

【0027】

例えば、本発明の鉛蓄電池を、通常の公称電圧 12 V の自動車用鉛蓄電池とする場合、上述の極板群の 6 個を電槽に収納し、極板群間を直列に接続した後、電槽開口部を蓋で覆うとともに、直列接続において両端に位置する極板群から導出した極柱を蓋にインサート成形された端子ブッシングに挿通し、端子ブッシングと極柱先端を溶接すれば良い。その後、蓋に設けた注液口より希硫酸電解液を注液して、化成充電を行えば良い。なお、化成充電後において、本発明の鉛蓄電池は極板群を構成する正極板および負極板の少なくとも充放電反応に寄与する極板表面がすべて電解液に浸漬した構成を有する。

【実施例】

【0028】

(実施例 1)

図 1 にセバレータと、Sb と、ビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物と、リグノスルホン酸とをバラメータとして正極板および負極板の極板面全面が電解液に浸漬され、電池内と外気とが解放された解放液式の鉛蓄電池を作成した時のサイクル寿命特性を示す。本実施例においては、ビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物として、日本製紙製ビスパーズ P 215 を使用した。

【0029】

電池形式は、J I S D 5301 12 V 48 A h に規定する 55D23 の始動用鉛蓄電池とした。

【0030】

サイクル寿命特性試験は、40 °C 環境下において、1 CA 放電 60 秒と 14.5 V 1 CA 充電 90 秒とを 500 サイクル繰り返す毎に 300 A 判定放電を行い、5 秒目電圧が 8 V 以下となると寿命と判定することにより行った。

【0031】

図 1 において、セバレータの種類に関わらず、Sb と、ビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物が添加されていない比較例 1、7 はサイクル寿命特性が最も悪くなっている。これに対して、Sb が添加された比較例 2、8 及びビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物が添加された比較例 3、9 は若干だけサイクル寿命特性が向上している。

【0032】

また、さらに比較のために、比較例 10、11 に 12 V 48 A h の制御弁式鉛蓄電池を作成した。この電池は正極板、負極板およびマットセバレータ中に殆ど全ての電解液を含浸保持した構成を有する。なお、この制御弁式鉛蓄電池は液式鉛蓄電池の 15 % 増しの体積を有している。この比較例 10 ではサイクル寿命特性が若干向上しているが、比較例 10 に対して Sb を加えている比較例 11 では逆に負極活物質の酸化と液枯れが進行し、サイクル寿命特性が低下している。これは Sb を添加することによって、負極上での水素ガス発生が促進するため、制御弁が開弁する頻度が多くなる。この開弁の際に電池内部に大気中の酸素ガスが流入し、負極活物質を酸化させたと推測される。一方、液式の鉛蓄電池においても、同様に、電池内へ酸素ガスが流入するものの、負極活物質は電解液に浸漬されているので、負極活物質と酸素ガスとが直接接触しない。そのため、制御弁式の鉛蓄電池で発生する寿命特性に悪影響を及ぼすような流入酸素による負極活物質の酸化は発生しない。

【0033】

これに対して、液式鉛蓄電池に Sb と、ビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物とを添加した本発明 1、2、3 はサイクル寿命特性が明らかに向上去っている。これは、Sb と、ビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物が添加されることにより、負極活物質内で Sb が均一に分散して相乗効果が得られるためであると考えられる。そして、本発明 1 と 3 を比較するとセバレータとしてガラス繊維、合成樹脂繊維等の耐酸性繊維で構成されたマットセバレータを用いる方がよりサイクル寿命の向上効果があることがわかる。また、本発明 1 と 2 を比較するとリグノスルホン酸をさらに添加することによりサイクル寿命の向上効果があることがわかる。

【0034】

(実施例 2)

図 2 に、Sb 量と、ビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物量とをパラメータとして、マットセバレータを用いた正極板および負極板の極板面全面が電解液に浸漬され、電池内と外気とが解放された解放液式の鉛蓄電池を作成した時のサイクル寿命特性、電解液全体にしめる減液量の割合を示す。本実施例においても、ビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物として、日本製紙製ビスバーズ P 215 を使用した。また電池形式、サイクル寿命特性試験方法も実施例 1 と同様である。

【0035】

そして、サイクル寿命特性試験前後の重量差を電解液全体にしめる減液量として、図 2 にその割合を示している。

【0036】

同図において、Sb の添加がない鉛蓄電池 A-1 ~ A-6 はサイクル寿命特性が悪くなっている。一方 Sb の添加量が 40 ppm になると、自己放電と減液量が顕著に多くなり短寿命となるため、実用上の問題が大きい。従って本発明において、Sb 量は負極活物質内に 1 ~ 30 ppm としている。

【0037】

また、ビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物の添加がない鉛蓄電池 A-1、B-1 等と添加された鉛蓄電池 A-2、B-2 等とを比較すると、ビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物が添加された A-2 等の方がサイクル寿命特性が若干向上している。またビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物の添加量が同じでも Sb が添加されている方が、サイクル寿命特性の向上効果が大きい。これは、Sb と、ビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物を共に添加することにより、負極活物質内で Sb が均一に分散して相乗効果が得られるためだと考えられる。

【0038】

次に、ビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物が 3% 添加された B-6、C-6 等を見ると、2% 添加の場合に比べてサイクル寿命特性が悪くなってしまっている。従って、ビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物の量は、0.01 ~ 2.0% とすれば良い。特に Sb 量が 1 ~ 10 ppm であり、かつビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物の量が 0.01 ~ 2.0% である時には、サイクル寿命特性及び電解液全体にしめる減液量の両面において、特に好ましいことがわかる。

【0039】

本実施例においては、ビスフェノールとアミノベンゼン酸誘導体との縮合物とを添加しているが、ビスフェノールとアミノ酸との縮合物を添加しても略同等の効果が得られる。

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明の鉛蓄電池によれば、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を顕著に改善する効果を奏することから、工業上極めて有用であり、高信頼性を求められるアイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本発明と比較例とを示す特性図

【図2】本発明と他の比較例とを示す特性図

【書類名】図面

【図 1】

	型式	セパレータ	Sb	ビスフェノールAとアミノベンゼンスルホン酸誘導体との縮合物	リグノスルホン酸	サイクル寿命(千回)
比較例1	液式	マット	×	×	×	20
比較例2	液式	マット	○ 10ppm	×	×	26
比較例3	液式	マット	×	○ 0. 2wt%	×	23
比較例4	液式	マット	×	×	○ 0. 2wt%	23
比較例5	液式	マット	○ 10ppm	×	○ 0. 2wt%	30
比較例6	液式	マット	×	○ 0. 2wt%	○ 0. 2wt%	22
比較例7	液式	ポリエチレン	×	×	×	20
比較例8	液式	ポリエチレン	○ 10ppm	×	×	22
比較例9	液式	ポリエチレン	×	○ 0. 2wt%	×	23
比較例10	制御弁式	マット	×	○ 0. 2wt%	×	31
比較例11	制御弁式	マット	○ 10ppm	○ 0. 2wt%	×	18
本発明1	液式	マット	○ 10ppm	○ 0. 2wt%	×	51
本発明2	液式	マット	○ 10ppm	○ 0. 2wt%	○ 0. 2wt%	58
本発明3	液式	ポリエチレン	○ 10ppm	○ 0. 2wt%	×	40

【図2】

	Sb	ビスフェノールとアミノヘンゼンスルホン酸誘導体との縮合物	サイクル寿命(千回)	電解液全体にしめる減液量
A-1	0ppm (<0.01)	0%	15	5%
A-2		0.01%	21	5%
A-3		0.2%	23	3%
A-4		1%	21	3%
A-5		2%	20	2%
A-6		3%	17	1%
B-1	1ppm	0%	18	5%
B-2		0.01%	41	9%
B-3		0.2%	45	6%
B-4		1%	43	6%
B-5		2%	42	4%
B-6		3%	19	1%
C-1	10ppm	0%	19	7%
C-2		0.01%	45	13%
C-3		0.2%	51	9%
C-4		1%	51	8%
C-5		2%	43	5%
C-6		3%	20	1%
D-1	30ppm	0%	17	9%
D-2		0.01%	39	16%
D-3		0.2%	42	10%
D-4		1%	41	10%
D-5		2%	37	7%
D-6		3%	15	1%
E-1	40ppm	0%	20	31%
E-2		0.01%	21	32%
E-3		0.2%	23	29%
E-4		1%	23	31%
E-5		2%	24	32%
E-6		3%	22	29%

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 従来の鉛蓄電池は、高温環境下での深放電を必要とするサイクル的な使用での寿命特性は十分ではなく、これを向上するための方法としては電解液量を増加させる方法が常法であるが、電解液の増加に伴い充電時に正極板から発生する酸素ガスを負極板が吸収しにくくなる。そのため、負極板の電位が低くなり定電圧充電では、充電受入性が低下し、著しく寿命特性が低下してしまう。

【解決手段】 Sbを含まない正極格子からなる正極板と、Sbを含まない負極格子からなる負極板と、前記正極・負極板間に介挿されたセパレータとを備え、前記正極・負極板の極板面全面が電解液に浸漬されており、負極活性物質中にビスフェノールとアミノベンゼンスルホン酸誘導体との縮合物0.01～2.0wt%とSb1～30ppmとを含むことを特徴とする鉛蓄電池とすることで、高温環境下での深放電特性を飛躍的に向上させることができる。

【選択図】 図1

出願人履歴

000005821

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社